

⑤

Int. Cl. 3:

**B 41 M 1/42**

① **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

B 41 M 5/00

B 41 J 3/04

D 21 H 5/00

**DEUTSCHES PATENTAMT**



Behördeneigentum

DE 30 18 342 A 1

⑪

# Offenlegungsschrift **30 18 342**

⑫

Aktenzeichen:

P 30 18 342.7

⑬

Anmeldetag:

13. 5. 80

⑭

Offenlegungstag:

27. 11. 80

⑮

Unionspriorität:

② ③ ④

14. 5. 79 Japan P 58789-79

⑤

Bezeichnung:

Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren

⑦

Anmelder:

Fuji Photo Film Co., Ltd., Minami-Ashigara, Kanagawa (Japan)

⑧

Vertreter:

Kohler, M., Dipl.-Chem. Dr.rer. nat.; Gernhardt, C., Dipl.-Ing.;  
Glaeser, J., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

⑨

Erfinder:

Maekawa, Masakazu; Nakamura, Sukenori; Fujinomiya, Shizuoka;  
Sugiyama, Masatoshi; Odawara, Hideo; Tokio (Japan)

DE 30 18 342 A 1

Patentansprüche

1. Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass eine Tintenstrahlaufzeichnung auf einem Papier aus einem synthetischen Papierbrei, welches mindestens 10 Gew.% synthetischen Papierbrei enthält, aufgebracht wird und anschliessend eine Wärmebehandlung bei der Temperatur des Erweichungspunktes des synthetischen Papierbreis oder darüber mit dem Papier aus dem synthetischen Papierbrei unter Schmelzen des synthetischen Papierbreis durchgeführt wird.

2. Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es zur Ausbildung einer Tintenstrahlaufzeichnung, welche zur Beobachtung in durchfallendem Licht geeignet ist, fähig ist, wobei die Tintenstrahlaufzeichnung mit einem Papier aus synthetischem Papierbrei mit einem Gehalt von mindestens 25 Gew.% an synthetischem Papierbrei ausgeführt wird und anschliessend die Wärmebehandlung mit dem Papier aus dem synthetischen Papierbrei unter Schmelzen des synthetischen Papierbreis durchgeführt wird.

3. Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Tintenstrahlaufzeichnung eine mehrfarbige Tintenstrahlaufzeichnung durchgeführt wird.

4. Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein Papier aus synthetischem Papierbrei verwendet wird, welches synthetischen Papierbrei und Holzpapierbrei enthält.

5. Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein synthetischer Papierbrei verwendet wird, welcher als thermoplastische Harzpolymere Homo- oder Copolymere von Äthylen, Propylen, Acrylnitril, Acrylat, Styrol, Vinylacetat, Vinylchlorid und Vinylidenchlorid, Polyamide und Polyester enthält.

6. Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein Papier aus synthetischem Papierbrei verwendet wird, welches aus einem Kombinationspapier mit einer Mehrzahl von Schichten besteht.

7. Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmebehandlung in der Weise durchgeführt wird, dass die Temperatur des Papiers aus dem synthetischen Papierbrei oberhalb des Schmelzpunktes des synthetischen Papierbreis liegt.

8. Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass eine Druckbehandlung mit dem Papier während oder nach der Wärmebehandlung durchgeführt wird.

9. Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmebehandlung in der Weise durchgeführt wird, dass die Temperatur des synthetischen Papierbreis oberhalb des Schmelzpunktes des synthetischen Papierbreis liegt.

10. Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als synthetischer

3018342

- 26-3

Papierbrei ein synthetischer Papierbrei aus Polyäthylen, welches nach dem Polymerisationsverfahren hergestellt wurde, verwendet wird.

11. Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Papier aus dem synthetischen Papierbrei auf eine Temperatur zwischen 100 und 150° C während eines Zeitraums von 1 Sekunde bis zu 10 Minuten erhitzt wird.

12. Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass ein Druck von bis zu 100 kg/cm<sup>2</sup> auf das Papier aus dem synthetischen Papierbrei während eines Zeitraumes bis zu 10 Minuten während oder nach der Wärmebehandlung ausgeübt wird.

030048/0730

WIEGAND NIEMANN  
KOHLER GERNHARDT GLAESER

PATENTANWÄLTE  
Zugelassen beim Europäischen Patentamt

3018342

MÜNCHEN  
DR. E. WIEGAND  
DR. M. KOHLER  
DIPL.-ING. C. GERNHARDT

HAMBURG  
DIPL.-ING. J. GLAESER

DIPL.-ING. W. NIEMANN  
OF COUNSEL

4.  
TELEFON: 089-555476/7  
TELEGRAMME: KARPATENT  
TELEX: 529068 KARP D

D-8000 MÜNCHEN 2  
HERZOG-WILHELM-STR. 16

13. Mai 1980

W.43689/80 - Ko/Ne

Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Minami Ashigara-Shi, Kanagawa (Japan)

### Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren

Die Erfindung betrifft ein Tintenstrahlaufzeichnungs- oder Tintenstrahlschreibverfahren, insbesondere ein Tintenstrahlschreibverfahren, wobei die Tintenstrahlaufzeichnung auf ein synthetisches Pülpenpapier aufgebracht wird und dann das Papier aus synthetischer Pülpe wärmebehandelt wird, um die synthetische Pülpe zu schmelzen, was eine Tintenstrahlaufzeichnung von hoher Aufzeichnungsdichte, ausgezeichnete Wasserbeständigkeit und ausgezeichnete Farbwiedergabe bei der Mehrfarbenaufzeichnung ergibt (ink jet recording method).

030048/0730

13.05.80

3018342

- 2/-5

Aufgrund ihrer Lautlosigkeit und Fähigkeit zum raschen Aufzeichnen und Anwendbarkeit auf Papier von gewöhnlicher Qualität wurde die Tintenstrahlaufzeichnung zunehmend populärer; beispielsweise besteht eine Anwendung in Drucken von Computeraufzeichnungen (computer terminal printers). Ferner kann das Tintenstrahlverfahren zur Erzielung einer mehrfarbigen Aufzeichnung unter Anwendung einer Mehrzahl von Tintendüsen angewandt werden. Jedoch ergibt die mehrfarbige Tintenstrahlaufzeichnung Probleme, die bei der monochromen Aufzeichnung nicht auftreten. Bei der monochromen Aufzeichnung wird ein Punkt auf einem Aufzeichnungspapier lediglich einem Aufzeichnungsarbeitsgang unterworfen und infolgedessen ist eine zufriedenstellende Aufzeichnung auf den meisten Arten von Papieren erhältlich, beispielsweise Fein-Papieren, Rollenpapier für Lohn-, Kassen- und/oder Gehaltsstreifen und Papieren mit einem größeren Ausmaß von Tintenabsorption als die vorstehend aufgeführten.

Bei der mehrfarbigen Aufzeichnung wird hingegen die Tinte aus zwei oder mehr Düsen aufgestrahlt und zwei oder mehr, bisweilen vier, Punkte können an einer Stelle des Aufzeichnungspapieres zusammenstossen. Falls nicht der Tintentropfen rasch durch die Papierschicht absorbiert wird, stösst er mit einem nachfolgenden auf die gleiche Stelle des Papiers auftreffenden Tintentropfen zusammen, was ein Verfliessen oder Fliegen der Druckfarbe und Verschmieren derselben auf dem weissen Hintergrund des Papieres verursacht. Falls das Aufzeichnungspapier unvorsichtig gehandhabt wird, kann dessen Oberfläche gerieben werden, so dass das Bild abblättert. Deshalb ist die Anwendung eines Aufzeichnungspapieres mit einem hohen Tintenabsorptionsausmass besonders bei der mehrfarbigen Aufzeichnung notwendig.

030048/0730

Bei Anwendung eines Aufzeichnungspapieres, das die Tinte gut absorbiert, breitet sich der Tintenpunkt im allgemeinen aus und gleichzeitig dringt er tief in das Papier ein. Ein beispielsweise so flauschig als möglich ohne Anwendung eines Leimungsmittels gemachtes Papier absorbiert die Tinte sehr gut und empfiehlt sich deshalb zur Anwendung für die mehrfarbige Tintenstrahlschreibung. Jedoch breiten sich die Tintenpunkte auf diesem Papier so sehr aus, dass sie eine niedrige Auflösung ergeben und die Tinte dringt in das Papier so tief ein, dass eine Lichtstreuung auf Grund der Zwischenräume in der oberen Schicht des Papiers auftritt, so dass das erhaltene Bild weisslich und wenig scharf wird. Falls eine vierfarbige Aufzeichnung (Blau, Purpur, Gelb und Ausziehtusche (indian ink)) auf einem Papier mit einer derartig hohen Tintenabsorption bewirkt wird, ist die Tiefe der Eindringung des ersten Tintenpunktes in dem Papier ausreichend, um dessen Sichtbarkeit von oben zu verringern, so dass sich eine schlechte Farbwiedergabe ergibt. Ein durch Aufziehen eines Pigmentes und eines Klebstoffes auf ein geleimtes Papier hergestelltes pigmentüberzogenes Papier hat niedrige Tintenabsorptionseigenschaften und kann nicht für die mehrfarbige Tintenstrahlaufzeichnung verwendet werden.

Aus der vorstehenden Diskussion ergibt sich ganz klar, daß zur Herstellung eines Bildes von hoher Dichte, Auflösung und guter Farbwiedergabe durch eine Mehrfarbentintenstrahlaufzeichnung die folgenden drei scheinbar unverträglichen Erfordernisse erfüllt werden müssen: (1) die Färbungskomponente der Tinte darf nicht irgendeine merkliche Ausbreitung auf dem verwendeten Aufzeichnungspapier zeigen, (2) der grössere Teil dieser Komponente muss auf der Oberfläche des Papiers ohne tiefes Eindringen in das Papier

verbleiben und (3) das Aufzeichnungspapier muss Absorbier-eigenschaften besitzen. Verschiedene Entwicklungen wurden bereits vorgenommen, um derartige Aufgaben zu erreichen.

Wie in der japanischen Patentveröffentlichung 53012/1977 angegeben, dringt, falls ein Pigment auf einem Papier mit einem niedrigen Ausmass der Leimung aufgezogen wird, die Hauptmenge von Pigment und Klebstoff in das Papier ein, so dass ein pigmentgefülltes Papier geliefert wird, worin das Pigment in die Poren des Papierees eingefüllt ist. Dieses pigmentgefüllte Papier hat Tintenabsorptionseigenschaften und eine Aufzeichnungs-dichte zwischen einem flauschigen Papier, das kein Leimungsmittel enthält, und dem pigment-überzogenen Papier. Obwohl das pigmentgefüllte Papier höhere Tintenabsorptionseigenschaften als ein pigmentüberzogenes Papier besitzt, sind sie nicht in einem derartigen Ausmass ausreichend, dass es für eine mehrfarbige Aufzeichnung verwendet werden könnte. In der japanischen Patentveröffentlichung 49113/78 ist ein Tintenstrahlaufzeichnungspapier beschrieben, worin das Papier mit dem Gehalt eines feinen Pulvers eines Harnstoff-Formalinharzes mit einem wasserlöslichen Polymeren imprägniert wird. In der japanischen Patentveröffentlichung 74340/77 ist ein Tintenstrahlaufzeichnungspapier mit einem spezifischen Ausmass an Luftdurchlässigkeit beschrieben, welches die Tinte innerhalb eines spezifischen Zeitraumes absorbiert. Das diesen drei üblichen Verfahren gemeinsame Konzept besteht darin, die Tintenabsorption im Hinblick auf die Ausbildung einer hohen Auflösung und Dichte herabzusetzen. Obwohl hierbei die gewünschte Aufgabe in gewissem Ausmass erzielt wird, absorbieren die erhaltenen Papiere die Tinte nicht gut und sie sind nicht zur Anwendung für die Mehrfarbentintenstrahlaufzeichnung geeignet. Infolgedessen besteht



nach wie vor ein Bedarf in der Industrie für ein Papier für die Mehrfarbentintenstrahlaufzeichnung, welches die vorstehend angegebenen drei Bedingungen erfüllt.

Wie vorstehend abgehandelt, war bisher kein Tintenstrahlaufzeichnungspapier erhältlich, welches zur Anwendung in der Mehrfarbenaufzeichnung geeignete Tintenabsorptionseigenschaften besitzt und welches eine ausgezeichnete Aufzeichnungsdichte und Farbwiedergabe liefert.

Ferner ist bei den üblichen Tintenstrahlaufzeichnungspapieren, worin praktisch keine Leimungsmittel zur Verbesserung der Tintenabsorptionseigenschaften verwendet werden, die Wasserbeständigkeit des Aufzeichnungspapiers schlecht, da eine wässrige Tinte allgemein häufig als Aufzeichnungstinte verwendet wird, und das durch den Tintenstrahl gebildete gefärbte Aufzeichnungsbild strömt nach der Befeuchtung mit Wasser aus und verläuft, wodurch eine Verblässung der Farbe auftritt. Somit können sie nicht für Anzeigen im Freien verwendet werden.

Eine Aufgabe der Erfindung besteht in einem Tintenaufzeichnungsverfahren, welches Tintenstrahlaufzeichnungen mit hoher Aufzeichnungsdichte liefert.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in einem Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren, welches mehrfarbige Tintenstrahlaufzeichnungen mit hoher Aufzeichnungsdichte und guter Farbwiedergabe ergibt.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in einem Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren, welches Tintenstrahl-

030048/0730

P&amp;H ORIGINAL

10-05-80

3018342

- 6/-9.

aufzeichnungen mit hoher Wasserbeständigkeit liefert.

Infolge ausgedehnter Untersuchungen zur Lösung der Nachteile der üblichen Tintenstrahlaufzeichnungspapiere wurde nun gefunden, daß Tintenstrahlaufzeichnungen mit hoher Dichte und Wasserbeständigkeit durch Anwendung eines synthetischen Pülpepapiers als Tintenstrahlaufzeichnungspapier und durch Wärmebehandlung des synthetischen Pülpepapiers nach der Tintenstrahlaufzeichnung zum Schmelzen der in dem synthetischen Pülpepapier enthaltenen synthetischen Pülpe erhalten werden können.

Die Erfindung liefert somit ein Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren, wobei ein synthetisches Pülpepapier der Tintenstrahlaufzeichnung und dann einer Wärmebehandlung zum Schmelzen der darin enthaltenen synthetischen Pülpe unterworfen wird.

Papiere aus synthetischer Pülpe besitzen gute Tintenabsorptionseigenschaften, ähnlich denjenigen der üblichen Tintenstrahlaufzeichnungspapiere und können für die mehrfarbige Tintenstrahlaufzeichnung verwendet werden. Falls jedoch nicht zusätzliche Behandlungen angewandt werden, ist die Aufzeichnungsdichte niedrig und die Wasserbeständigkeit ist ebenso wie im Fall der üblichen Tintenstrahlaufzeichnungspapiere schlecht.

Bei der Wärmebehandlung der mit Tintenstrahlaufzeichnung versehenen synthetischen Pülpepapiere schmilzt die synthetische Pülpe, wodurch der Teil aus der synthetischen Pülpe transparent wird, die Hohlräume

030048/0730

- 7 - 10.

im Papier abnehmen, die Lichtstreuung im Papier verringert wird, die Aufzeichnungsdichte erhöht wird und die Ausbildung von scharfen Bildern ermöglicht wird. Ferner wird die Farbwiedergabe bei der mehrfarbigen Aufzeichnung verbessert. Außerdem bildet die geschmolzene synthetische Pülpe einen wasserabweisenden kontinuierlichen Film, so daß sich eine ausgezeichnete Wasserbeständigkeit für das Aufzeichnungspapier und das gefärbte Bild ergibt.

Die Ausbreitung der Druckfarbe in der Seitrichtung, welche nachteilig die Auflösung des Bildes beeinflußt, wird durch das Schmelzen der synthetischen Pülpe nicht geändert, kann jedoch durch die Einverleibung von Pigmenten und wasserlöslichen Klebstoffen im voraus hierin, wie nachfolgend beschrieben, welche die Tintenabsorptionseigenschaften nicht hemmen, in das Papier aus synthetischer Pülpe gesteuert werden.

Die gemäß der Erfindung eingesetzten Papiere aus synthetischem Papierbrei umfassen solche Papiere, die hauptsächlich aus synthetischer Pülpe und Holzpülpe gefertigt sind, sowie Papiere, die aus synthetischer Pülpe allein gefertigt sind. Gewünschtenfalls können synthetische Fasern, anorganische Fasern, pflanzliche Fasern, außer Holzpülpe und dergleichen, zugesetzt sein.

Die hier verwendete synthetische Pülpe umfaßt thermoplastische Polymere, beispielsweise Homo- oder Copolymere von Vinylmonomeren, wie z. B. Äthylen, Propylen, Acrylnitril, Styrol, Acrylestern, Vinylacetat, Vinylchlorid und Vinylidenchlorid, Polyamide und Polyester.

030048/0730

ORIGINAL INSPECTED

Die synthetische Pülpe oder der synthetische Papierbrei kann beispielsweise hergestellt werden durch (1) Polymerisationsverfahren, wie in den JP-Patentveröffentlichungen 21898/1972 und 29675/1972 beschrieben, (2) den Spaltverfahren, wie in den japanischen Patent-Veröffentlichungen 9651/1960 und 7881/1973 und der japanischen Patent-Veröffentlichung 1402/1973 beschrieben, (3) dem Entspannungsspinnverfahren wie in den japanischen Patent-Veröffentlichungen 16460/1961 und 28125/1965 beschrieben, (4) dem Fibridverfahren wie in der japanischen Patent-Veröffentlichung 11851/1960 beschrieben, und (5) dem Emulsionsentspannungsspinnverfahren, wie in der japanischen Patent-Veröffentlichung 32133/1972 beschrieben.

Hinsichtlich der Form ist der synthetische Papierbrei ähnlich zu geholländertem Holzbrei und hat im allgemeinen eine durchschnittliche Länge von 0,1 bis 5 mm und einen Oberflächenbereich von 0,5 bis 100 m<sup>2</sup>/g. Bei der praktischen Ausübung der Erfindung ist ein durch das Polymerisationsverfahren hergestellter synthetischer Polyäthylenspapierbrei aus den Gründen besonders geeignet, dass der Schmelzpunkt niedrig ist, die Papierherstellung erleichtert ist und Papier von einheitlichen Eigenschaften erhalten werden kann. Bevorzugte Beispiele für Holzpapierbreie, die mit dem synthetischen Papierbrei vermischt werden können, umfassen gebleichte Holzpapierbreie mit hohem Helligkeitsgrad, wie NBKP, LRKP, NBSP und LBSP.

Das Mischverhältnis des synthetischen Papierbreis beträgt günstigerweise 10 bis 100 Gew.% des gesamten Gewichtes. Bei einem Mischverhältnis von 25 Gew.% oder mehr

wird die Transparenz des Aufzeichnungspapieres durch die Wärmebehandlung erhöht, was eine Tintenstrahlaufzeichnung erlaubt, die besonders zur Beobachtung im durchfallenden Licht geeignet ist. Die bevorzugten Bereiche für reflektive und transparente Ausführungsformen betragen 25 bis 80 % bzw. 25 bis 100 Gew. %.

Papiere aus synthetischem Papierbreien, welche durch Anwendung bekannter Wärmebehandlungen transparent und wasserbeständig gemacht wurden, können bei der praktischen Ausführung der Erfindung verwendet werden, beispielsweise die in den japanischen Patent-Anmeldungen 35608/1974, 42902/1974, 81608/1974, 12302/1975, 35409/1975, 118008/1975, 155703/1975, 30739/1976, 32803/1976, und den japanischen Gebrauchsmusteranmeldungen 116464/1974, 135507/1974, 17506/1976, 17507/1976 und 43604/1976 beschrieben.

\*)

Nasspartiezusätze können zu dem Papier aus synthetischem Papierbrei zum Zweck der Erhöhung der Eignung für die Tintenstrahlaufzeichnung und für das praktische Verhalten zugesetzt werden. Das heisst, die Nasspartiezusätze werden zu den Fasersuspensionen vor der Ausbildung von Bahnen zur Verteilung innerhalb der Fasersuspensionen zugegeben. Da ein Leimungsmittel bei der Absorption der Tinte stört, wird es allgemein bevorzugt, zu der Tintenabsorptionsschicht kein Leimungsmittel zuzusetzen.

Zu dem Papier aus dem synthetischen Papierbrei zuzusetzende Zusätze umfassen Mittel zur Verbesserung der Nassfestigkeit, wie Melaminharze, Harnstoffharze, Polyamid-

\*) (wet-end additives)

030048/0730

13.000

- 10/-

13.

3018342

Polyamin-Epichlorhydrinharze und Polyäthylenimin, Mittel zur Verbesserung der Trockenfestigkeit, wie Polyacrylamid und Stärke, Fixiermittel, wie Aluminiumsulfat, Färbungsmittel, wie Farbstoffe, Pigmente und fluoreszierende Farbstoffe, und Füllstoffe, wie Ton, Talk, Calciumcarbonat, Titandioxid, Kieselgur, saurer Ton, synthetische Silicatesalze und feine Pulver von Harnstoffharz, Polystyrol oder Polyäthylen.

Allgemein haben die Füllstoffe den Effekt der Verbesserung der Tintenabsorptionseigenschaften. Es ist auch möglich, die Füllstoffe mit spezifischen Effekten zu versehen. Da beispielsweise saurer Ton den in einer wässrigen Tinte enthaltenen basischen Farbstoff absorbiert, steuert er die Ausbreitung der Tinte und erhöht die Aufzeichnungsdichte. Feine Pulver aus thermoplastischen Harzen, wie feine Pulver aus Polyäthylen, schmelzen bei der Wärmebehandlung nach der Tintenstrahlaufzeichnung und verbessern wirksam die Aufzeichnungsdichte in der gleichen Weise wie der synthetische Papierbrei. Die Zugabe eines kationischen Polymeren verhindert die Eluierung von Direktfarbstoffen und sauren Farbstoffen aus der für die Tintenstrahlaufzeichnung eingesetzten wässrigen Tinte und sie spielen eine Hilfsrolle hinsichtlich des Effektes der Verbesserung der Wasserbeständigkeit auf Grund des Schmelzens des synthetischen Papierbreis. Die Zugabe von wasserabsorbierenden Substanzen, wie Hydrolysaten von Stärke-Acrylnitril-Pfropfpolymeren und Polyacrylamidgel erhöht die Tintenabsorptionseigenschaften.

Das Papier aus dem synthetischen Papierbrei kann ein Produkt in Einzelschicht sein, wie es auf einer

030048/0730

- 12/-  
14.

Fourdrinier-Papiermaschine hergestellt wird. Ein Kombinationspapier, wie es durch eine Zylinderpapiermaschine und eine Fourdrinier-Zylinder-Kombinationspapiermaschine hergestellt wird, kann, wenn es in dem Schichtaufbau geändert wird, spezifische Effekte liefern.

Beispielsweise wird ein Aufzeichnungspapier, welches mit einem hohen Mischverhältnis des synthetischen Papierbreis hergestellt wurde, bei der Wärmebehandlung nach der Tintenstrahlaufzeichnung transparent und liefert aufzeichnete Bilder, welche für eine Beobachtung im durchfallenden Licht geeignet sind, jedoch nicht für eine Beobachtung im reflektiertem Licht geeignet sind. Falls in diesem Fall jedoch ein Kombinationspapier angewandt wird, welches aus einer oberen Schicht und einer unteren Schicht besteht, wobei die obere Schicht aus einer durch Vermischen von synthetischem Papierbrei hergestellte Tintenstrahlaufzeichnungsschicht ist und die untere Schicht eine Reflexionsschicht zur Verhinderung der Tintensindringung ist, die keinen synthetischen Papierbrei enthält, sondern die vielmehr durch Zusatz eines Leimungsmittels und eines Füllstoffes zu Holzpapierbrei hergestellt wurde, bildet die Wärmebehandlung nach der Tintenstrahlaufzeichnung einen Schichtaufbau einer tintenhaltigen transparenten Schicht, die auf einer opaken Schicht mit einer hohen Helligkeit vorliegt, so dass infolgedessen scharfe reflektierte Bilder von markant hoher Dichte erhalten werden können. Falls ferner eine farbstoffabsorbierende Substanz, wie saurer Ton, lediglich zur oberen Papierbreischicht einer Tintenstrahlaufzeichnungsschicht mit dem Gehalt eines synthetischen Papierbreis zugesetzt wird und kein Leimungsmittel zu der unteren, Holzpapierbrei ohne synthetischen Papier-

030048/0730

ORIGINAL INSPECTED

17.05.01

3018342

- 12/-15

brei enthaltenden Schicht zugesetzt ist, um diese wasserabsorbierend zu halten, wird der Farbstoff in der Tinte in die obere Schicht absorbiert und Lösungsmittel, wie Wasser, werden in der unteren Schicht absorbiert, so dass sich die Ausbildung von Bildern mit guten Tintenabsorptionseigenschaften und hoher Dichte ergibt.

Die Trocknung durch die Papiermaschine wird bei einer solchen Temperatur ausgeführt, dass der synthetische Papierbrei nicht zu dem Ausmass schmilzt, dass eine Verringerung der Tintenabsorptionseigenschaften verursacht wird und ein übermässigen Kalandrierverfahren wird nicht bevorzugt, da hierbei das Hohlraumvolumen abnimmt. Pigmente, Klebstoffe und dgl. können auf das Papier aus dem synthetischen Papierbrei unter Anwendung einer Schlichtepresse, eines Off-machine-Sättigungsgerätes und dgl. gewünschtenfalls aufgebracht werden.

Wasserlösliche Klebstoffe, wie Stärke, sind wirksam zur Verbesserung der Oberflächenfestigkeit, jedoch können wasserlösliche Klebstoffe von niedrig hydrophiler Art nicht verwendet werden, da sie die Tintenabsorptionseigenschaften verringern. Wasserlösliche Klebstoffe von stark hydrophiler Art, wie Polyvinylalkohol, Gelatine, Natriumalginat, Hydroxyäthylcellulose, Carboxymethylcellulose, Polyacrylamid, Natriumpolystyrolsulfonat, Natriumpolyacrylat, Polydimethyldiallylammoniumchlorid, Polyvinylbenzyltrimethylammoniumchlorid, Polyvinylpyridin, Polyvinylpyrrolidon, Polyäthylenoxid und Hydrolysat von Stärke-Acrylnitril-Pfropfpolymeren sind nicht nur zur Erhöhung der Oberflächenfestigkeit, sondern auch zur Verbesserung der Tintenabsorptionseigenschaften wirksam. Diese wasserlöslichen

030048/0730



Klebstoffe können in Kombination mit wasserlöslichen Klebstoffen, wie Melaminharzen, Epoxyharzen und Isocyanatverbindungen zur Anwendung zur Verbesserung der Wasserbeständigkeit verwendet werden.

Falls der wasserlösliche Klebstoff aus einem polymeren Elektrolyt besteht, kann er die Eluierung des Farbstoffes in der Tinte verhindern, vorausgesetzt, der Farbstoff hat entgegengesetzte elektrische Ladung zu derjenigen des polymeren Elektrolyts; die wasserlöslichen Klebstoffe erhöhen auch die Wasserbeständigkeit auf Grund des synthetischen Papierbreis.

Wenn sie in grossen Mengen verwendet werden, verringern Latexe die Tintenabsorptionseigenschaften, jedoch können sie, falls sie innerhalb eines solchen Bereiches aufgezogen werden, dass die Tintenabsorptionseigenschaften nicht gehemmt werden, wirksam die Oberflächenfestigkeit und Wasserbeständigkeit erhöhen. Die bevorzugte Menge der zugesetzten Latexe beträgt etwa 2 bis 5 Gew.-%.

Das Einsättigen eines Pigmentes in das Papier aus synthetischem Papierbrei ist wirksam zur Erhöhung der Tintenabsorptionseigenschaften und zur Verhinderung der Ausbreitung des Tintenpunkts. Jedoch ist die Einsättigung einer grossen Menge an Pigment mit einem hohen Brechungsindex, wie Titandioxid, nicht günstig, da dadurch die Lichtstreuung der geschmolzenen Schicht aus dem synthetischen Papierbrei erhöht wird und die Aufzeichnungsdichte gesenkt wird. Beispiele für derartige für solche Überzüge geeignete Pigmente sind Tone, Talk, Calciumcarbonat, Kieselgur, saurer Ton, synthetische Silicatsalze, Kieselsäure-

030048/0730

ORIGINAL INSPECTED

sol, Aluminiumsol und feine Harzpulver von Harnstoffharz, Polystyrol, Polyäthylen und dgl. Da saurer Ton, Kieselsäuresol, Aluminiumsol und dgl. den Farbstoff in der Tinte adsorbieren, können sie wirksam zur Erhöhung der Wasserbeständigkeit des Farbstoffes und zur Erhöhung der Dichte durch Verhinderung des Eindringens des Farbstoffes in der Tinte verwendet werden. Diese Pigmente werden in Kombination mit Klebstoffen, wie wasserlöslichen Klebstoffen und Latexen, wie sie vorstehend abgehandelt sind, verwendet.

Der im Gemisch mit dem synthetischen Papierbrei vorliegende Holzpapierbrei wird durch eine Wärmebehandlung nicht geschmolzen und nicht transparent gemacht. Deshalb macht die Einsättigung eines Papierees aus synthetischem Papierbrei mit einem Transparentmachungsmittel mit einem nahe demjenigen von Holzpapierbrei liegenden Brechungsindex vor der Tintenstrahlaufzeichnung die Tintenstrahlaufzeichnungsschicht transparenter und erhöht die Aufzeichnungsichte. Transparentmachungsmittel, die für diesen Zweck verwendet werden können, umfassen Emulsionen von farblosen, flüssigen und nicht-flüchtigen Substanzen, wie Dioctylphthalat, Tricresylphosphat, flüssigem Paraffin und Polybuten, wie beispielsweise in den japanischen Patent-Veröffentlichungen 36366/76, 36367/76 und 1001/77 beschrieben.

Die zur Anwendung in der Tintenstrahlaufzeichnung mit dem Papier aus dem synthetischen Papierbrei gemäss der Erfindung verwendete Tinte ist allgemein eine wässrige Tinte und sie besteht aus einem wasserlöslichen Farbstoff, einem Benetzungsmittel, einem Farbstofflöslichmachungsmittel, einem Mittel zur Erteilung einer Beständigkeit gegen Schimmelbildung, Wasser, einem mit

Wasser verträglichen organischen Lösungsmittel und dgl., wie beispielsweise in den japanischen Patentanmeldungen 12105/1972, 97620/1974, 143602/1975, 102407/1975, 129310/1976, 137506/1976, 137505/1976, 115 106/1976, 139408/1976, 12008/1977, 12009/1977, 12010/1977, 89534/1974 und dgl. beschrieben. Ausserdem kann eine ölartige Tinte, wie in den japanischen Patent-Veröffentlichungen 84311/1975 und 28007/1876 und dgl. beschrieben, bei der praktischen Ausführung der Erfindung verwendet werden.

Die Wärmebehandlung des Papieres aus synthetischem Papierbrei kann durch Verfahren unter Anwendung eines Zylindertrockners, eines Heisslufttrockners, eines Wärmekalandrierers, einer Heizpresse, eines Bügeleisens, Infrarotstrahlen und Mikrowellen, einer Koronabehandlung, einer Flammbehandlung und dgl. durchgeführt werden.

Die Anwendung einer Wärmebehandlung und einer Druckbehandlung gleichzeitig oder aufeinanderfolgend stellt eine bevorzugte Ausführungsform dar, da in dieser Weise die Verringerung des Hohlraumvolumens des Papieres aus synthetischem Papierbrei und das Ausmass, womit die Aufzeichnungsichte und die Wasserbeständigkeit erhöht werden, gesteigert werden. Für die Druckbehandlung kann ein Maschinenkalandrierer, ein Superkalandrierer, ein Glanzkalandrierer, eine Presse und dgl. angewandt werden. Die Wärmebehandlung des Papieres aus synthetischem Papierbrei wird günstigerweise in der Weise ausgeführt, dass die Temperatur des Papieres aus dem synthetischen Papierbrei oberhalb des Erweichungspunktes des synthetischen Papierbreis, vorzugsweise oberhalb des Schmelzpunktes liegt,

obwohl dies in Abhängigkeit von dem Ausmass variiert, mit dem gleichzeitig eine Druckbehandlung ausgeübt wird.

Die Wärmebehandlungsbedingungen des Papiers aus dem synthetischen Papierbrei werden von der Art des synthetischen Papierbreis, dem Mischverhältnis des synthetischen Papierbreis, dem Grundgewicht des Papiers aus dem synthetischen Papierbrei, der erforderlichen Qualität und dgl. bestimmt. Falls ein synthetischer Papierbrei aus Hochdruckpolyäthylen verwendet wird, ist es günstig, dass die Temperatur des Papiers aus dem synthetischen Papierbrei von 100 bis 150° C beträgt, die Wärmebehandlungszeit während eines Zeitraumes von 1 Sekunde bis zu 10 Minuten, der Druck von 0 bis 100 kg/cm<sup>2</sup> und die Druckanwendungszeit 0 bis 10 Minuten betragen.

Gemäss der Erfindung wird somit ein Tintenstrahl-aufzeichnungsverfahren vorgeschlagen, welches die Aufbringung eines Tintenstrahls auf ein Papier aus synthetischem Papierbrei und eine anschliessende Wärmebehandlung des Papiers aus synthetischem Papierbrei zum Schmelzen des synthetischen Papierbreis umfasst, so dass eine Tintenstrahl-aufzeichnung von hoher Dichte, Wasserbeständigkeit und guten Farbwiedergabeeigenschaften erhalten wird.

Gemäss den Tintenstrahl-aufzeichnungsverfahren der vorliegenden Erfindung werden die folgenden neuen Effekte erhalten:

(1) Sowohl die Tintenabsorptionseigenschaften als auch die Tintenstrahl-aufzeichnungsdichte sind ausgezeichnet,

(2) die Wasserbeständigkeit des Tintenstrahlaufzeichnungspapieres und des Bildbereiches sind ausgezeichnet,

(3) eine Wiedergabe unter Anwendung von durchfallendem Licht ist möglich,

(4) die Farbwiedergabe bei Anwendung einer mehrfarbigen Tintenstrahlaufzeichnung ist ausgezeichnet,

(5) bei Anwendung eines Kombinationspapieres, welches den synthetischen Papierbrei lediglich in der Tintenstrahlaufzeichnungsschicht enthält, werden Bilder mit höheren Reflexionsdichten als bei Papieren mit einer Einzelschicht erhalten.

Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der vorliegenden Erfindung.

#### Beispiel 1

70 Teile NBSF wurden zu einem Mahlgrad von 500 ml geholländert und mit 30 Teilen eines synthetischen Papierbreis aus Hochdruckpolyäthylen mit einer durchschnittlichen Faserlänge von 0,9 mm und einem Schmelzpunkt von 131° C vermischt. Ein Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrinharz wurde in einer Menge von 0,5 Teilen zugesetzt und das erhaltene Gemisch wurde mit einer Fourdrinier-Papiermaschine zur Bildung eines Papieres mit einem Grundgewicht von 70 g/m<sup>2</sup> behandelt. Dieses Papier wird als "Aufzeichnungspapier 1" bezeichnet.

100 Teile NBSF wurden zu einem Mahlgrad von 500 ml geholländert und 0,5 Teile eines Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrinharzes wurden hierzu zugesetzt. Das erhaltene

Gemisch wurde mit einer Fourdrinier- Papiermaschine zu einem Papier mit einem Grundgewicht von  $70 \text{ g/m}^2$  verarbeitet. Dieses Papier wird als "Aufzeichnungspapier 2" bezeichnet.

Auf die Aufzeichnungspapiere 1 und 2 wurden vier Farbtinten von Cyan, Magenta, Gelb und Ausziehtusche (indian ink, Sumi) jeweils mit einem Direktfarbstoff als Färbungskomponente aufeinanderfolgend auf das Papier unter Anwendung eines Tintenstrahlschreibers mit vier Tintenstrahldüsen aufgedüst, um eine mehrfarbige Aufzeichnung zu erhalten.

Für die beiden Aufzeichnungspapiere waren die Tintenabsorptionseigenschaften an den Stellen, wo die vier Farbtinten übereinander lagen, gut, jedoch war die Aufzeichnungsdichte niedrig. Insbesondere beim Aufzeichnungspapier 1, wo der synthetische Papierbrei mitverwendet wurde, wurde lediglich eine verblasste Farbe erhalten.

Nach der Tintenstrahlaufzeichnung wurden die Aufzeichnungspapiere 1 und 2 einer Wärmebehandlung durch Pressen mit einem Bügeleisen mit einer Oberflächentemperatur von  $135^\circ \text{C}$  unterworfen. Wie aus Tabelle I ersichtlich ist, wurden die Aufzeichnungsdichte und die Wasserbeständigkeit des Aufzeichnungspapieres 1 durch die Wärmebehandlung erhöht. Keine Änderungen traten beim Aufzeichnungspapier 2 auf. Beim Eintauchen dieser Aufzeichnungspapiere in Wasser wurde eine Eluierung der Farbstoffe bei den Aufzeichnungspapieren 1 und 2, die keiner Wärmebehandlung unterworfen worden waren, und dem Aufzeichnungs-

13-15-81

3018342

- 19/-22.

papier 2, welches der Wärmebehandlung unterworfen worden war, beobachtet, während praktisch keine Eluierung beim Aufzeichnungspapier 1 auftrat, welches der Wärmebehandlung unterworfen worden war.

Tabelle I

	<u>Aufzeichnungspapier</u>			
	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>2</u>
Wärmebehandlung	Nein	Ja	Nein	Ja
Dichte *1	0,72	1,05	0,85	0,85
Wasserbeständig- keit *2	Nicht gut (Eluie- rung d. Farbstof- fes)	Gut (Schwa- che Elu- ierung d. Farb- stoffes)	Nicht gut (Eluie- rung d. Farb- stoff- fes)	Nicht gut (Eluie- rung d. Farb- stoffes)
Tintenabsorptions- eigenschaften *3	Gut (ohne Ausfließ- sen)	Gut (ohne Aus- fließ- sen)	Gut (ohne Aus- fließ- sen)	Gut (ohne Aus- fließ- sen)

\*1 Der Hauptteil der blauen Tinte wurde gemessen.

\*2 Nach dem Eintauchen in Wasser bei 220° C während 10 Minuten wurde die Eluierung des Farbstoffes untersucht.

\*3 Das Ausströmen der Tinte an dem Hauptteil der vier Farben wurde beobachtet.

Beispiel 2

Gelatine wurde zu einer Menge von 2 g/m<sup>2</sup> auf die Oberfläche des in Beispiel 1 eingesetzten Aufzeichnungspapieres 1 eingesättigt. Dieses Aufzeichnungspapier wurde

030048/0730

der gleichen Tintenstrahlaufzeichnung und Wärmebehandlung wie in Beispiel 1 unterworfen.

Die Tintenabsorptionseigenschaften und die Aufzeichnungsdichte dieses Aufzeichnungspapieres waren gleich zu denjenigen des Aufzeichnungspapieres 1, wobei jedoch die Ausbreitung der Tintenpunkte gering war. Bei dem Aufzeichnungspapier 1 von Beispiel 1 war die Form der Punkte unregelmässig und der Durchmesser betrug 200 bis 250  $\mu\text{m}$ , während bei dem Aufzeichnungspapier von Beispiel 2 die Form der Punkte nahezu kreisförmig war und der Durchmesser etwa 200  $\mu\text{m}$  betrug. Die Bildschärfe dieses Aufzeichnungspapieres war gegenüber derjenigen des Aufzeichnungspapieres 1 von Beispiel 1 überlegen.

Wenn weiterhin mit durchfallendem Licht beobachtet wurde, war das Bild scharf und hell im Vergleich zu demjenigen vor der Wärmebehandlung. Dies belegt, dass das Aufzeichnungspapier zur Anwendung mit durchfallendem Licht geeignet ist.

### Beispiel 3

Eine Einsättigungslösung (Feststoffgehalt 30 Gew.%) aus 100 Teilen saurem Ton und 20 Teilen einer Polyäthylenionomeremulsion wurde in einer Menge von 5  $\text{g}/\text{m}^2$  auf eine Oberfläche des Aufzeichnungspapieres 1 von Beispiel 1 eingesättigt. Drei wässrige Farbtinten mit Blau, Purpur und Gelb, die jeweils einen basischen Farbstoff als färbendes Material enthielten, wurden aufeinanderfolgend auf das vorstehend hergestellte Aufzeichnungspapier zur Ausbildung einer mehrfarbigen Aufzeichnung aufgedüst, welches



dann einer Wärmebehandlung unterworfen wurde.

Die Schärfe und Wasserbeständigkeit des auf diesem Aufzeichnungspapier ausgebildeten Bildes waren gegenüber denjenigen des Aufzeichnungspapieres 1 aus Beispiel 1 überlegen.

#### Beispiel 4

30 Teile LBSP wurden zu einem Mahlgrad von 350 ml geholländert und mit 70 Teilen eines synthetischen Papierbreis aus Hochdruckpolyäthylen mit einer durchschnittlichen Faserlänge von 0,9 mm und einem Schmelzpunkt von  $131^{\circ}\text{C}$  vermischt. 0,3 Teile Polyäthylenimin wurden hierzu zur Bildung eines Oberschichtmaterials zugesetzt.

Dann wurden 100 Teile LBKP zu einem Mahlgrad von 500 ml geholländert und ein Gemisch aus 5 Teilen Titanweiss, 1 Teil Kolophonium, 2 Teilen Aluminiumsulfat wurde hierzu zur Bildung eines Unterschichtmaterials zugesetzt.

Anschliessend wurde ein Zwei-Schichtkombinationspapier mit einem Grundgewicht von  $100\text{ g/m}^2$  durch Kombination der Oberschicht mit  $40\text{ g/m}^2$  und der Unterschicht mit  $60\text{ g/m}^2$  unter Anwendung einer Zylinderpapiermaschine hergestellt.

Die gleiche Tintenstrahlaufzeichnung wie in Beispiel 1 wurde mit der Oberschicht dieses Aufzeichnungspapieres angewandt. Die Tintenabsorptionseigenschaften waren gut, während die Aufzeichnungsdichte niedrig war.

Dieses Aufzeichnungspapier wurde nach der Aufzeichnung einmal zwischen zwei erhitzten Walzen mit einer Oberflächen-

temperatur von  $135^{\circ}\text{C}$  mit einem Lineardruck von  $50\text{ kg/cm}$  und einer Lineargeschwindigkeit von  $1\text{ m/Minute}$  hindurchgeführt. Das Bild wurde durch die Einwirkung der unteren, als Reflexionsschicht wirkenden Schicht scharf. Selbst wenn das Aufzeichnungspapier in Wasser eingetaucht wurde, wurde keine Farbstoffeluierung beobachtet. Die Dichte in dem Bereich, wo die drei Farben von Cyan, Magenta und Gelb übereinander lagen, betrug  $0,68$  vor der Wärmebehandlung, wurde jedoch  $1,20$  durch die Wärmebehandlung.

#### Beispiel 5

100 Teile eines synthetischen Papierbreis aus Hochdruckpolyäthylen mit einer durchschnittlichen Faserlänge von  $0,9\text{ mm}$  und einem Schmelzpunkt von  $131^{\circ}\text{C}$  wurden zerteilt und 1 Teil eines Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrinharzes wurden hierzu zur Bildung eines Materials für die Oberschicht und einer Unterschicht zugesetzt.

Ein Gemisch aus 80 Teilen LBKP und 20 Teilen NBKP wurde zu einem Mahlgrad von 350 ml geholländert und 8 Teile Titandioxid, 1 Teil Kolophonium, 2 Teile Aluminiumsulfat und 0,5 Teile eines Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrinharzes wurden hierzu zur Bildung eines Materials für eine Zwischenschicht zugesetzt.

Dann wurde ein dreischichtiges Kombinationspapier mit einem Grundgewicht von  $140\text{ g/m}^2$  durch Kombination einer Oberschicht mit  $40\text{ g/m}^2$ , der Zwischenschicht mit  $70\text{ g/m}^2$  und der Unterschicht mit  $30\text{ g/m}^2$  durch Anwendung einer Zylinderpapiermaschine hergestellt.

Die gleiche Tintenstrahlaufzeichnung wie in Beispiel 1 wurde mit der Oberschicht dieses Aufzeichnungspapieres angewandt, welches dann der gleichen Wärmebehandlung wie in Beispiel 4 unterworfen wurde.

Die obere und untere Schicht wurden beide in einen Film überführt und es wurden scharfe und glänzende Bilder erhalten. Nach der Aufzeichnung war die Wasserbeständigkeit des Bildes stark verbessert. Daraus ist ersichtlich, dass dieses Aufzeichnungspapier für Plakatzwecke im Freien geeignet ist.

Die Erfindung wurde vorstehend anhand bevorzugter Ausführungsformen beschrieben, ohne dass die Erfindung hierauf begrenzt ist.